

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283708

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

G09K 11/06

G03G 5/06

H05B 33/14

(21)Application number : 07-089358

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 14.04.1995

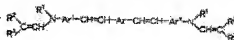
(72)Inventor : ENOMOTO KAZUHIRO
KONDO AKIHIRO
FUJII ICHIRO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescent element useful for obtaining a luminescent body having high functions such as high luminance and high luminous efficiency, thermal stability and a long life due to high amorphousness.

CONSTITUTION: The organic electroluminescent element prepared by laying at least an anode, a luminescent layer, an adhesive layer and a cathode on a support in the given order, wherein the luminescent layer contains a distilbene compound represented by the formula (wherein Ar is methylene or (substituted) 6-20C arylene; Ar1 is a (substituted) lower alkyl, aralkyl or 6-14C aryl; and R2 and R3 are each H, a lower alkyl or (substituted) 6-14C aryl).



特開平8-283708

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
G 0 3 G 5/06	3 1 3		G 0 3 G 5/06	3 1 3
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

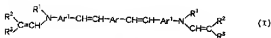
(21) 出願番号	特願平7-89358	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月14日	(72) 発明者	榎木 和弘 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(72) 発明者	近藤 晃弘 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(72) 発明者	藤井 一郎 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子および電子写真感光体素子

(57) 【要約】

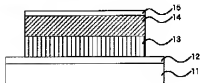
【構成】 基体上に少なくとも二層の、発光層、接着層および陰極がこの順に積層されてなり、前記発光層が式(1)

【化1】



(式中、Arはメチレン基または置換されていてもよいC6~20のアリーレン基、Ar¹は置換されていてもよいC6~20のアリーレン基、R¹は5もしくは6員環の複素環基、置換されていてもよい低級アルキル基、アラルキル基またはC6~14のアリール基、R²およびR³はH、低級アルキル基または置換されていてもよいC6~14のアリール基)で示されるジスチルベン化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【効果】 高輝度、高効率等の高機能性と熱的安定性および高非晶性による長寿命の発光体を提供することができる。

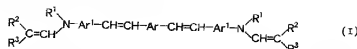


【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に少なくとも陽極、発光層、接着層および陰極がこの順に積層されており、前記発光層が

式(I)

【化1】

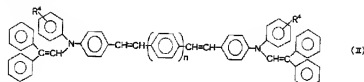


(式中、Arはメチレン基または置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基、Ar¹は置換されていてもよい炭素数6~20のアリーレン基、R¹は置換されていてもよい低級アルキル基、5員環もしくは6員環を形成する複素環基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基、R²およびR³は水素原子、低級アルキル基または

置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基を表わす。)で示されるジスチルベン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 式(I)のジスチルベン化合物が、式(II)

【化2】



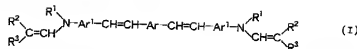
(式中、R⁴は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、nは1または2の整数である。)で示される化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 陽極と発光層との間に、さらに正孔注入層が形成されている請求項1記載の有機エレクトロルミ

ネッセンス素子。

【請求項4】 導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とをこの順で積層してなる感光層を有し、前記電荷輸送層が式(1)

【化3】

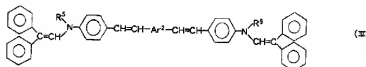


(式中、Arはメチレン基または置換されていてもよい炭素数6~20のアリーレン基、Ar¹は置換されていてもよい炭素数6~20のアリーレン基、R¹は置換されていてもよい低級アルキル基、5員環もしくは6員環を形成する複素環基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基、R²およびR³は水素原子、低級アルキル基または

置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基を表わす。)で示されるジスチルベン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体素子。

【請求項5】 式(I)のジスチルベン化合物が、式(III)

【化4】



(式中、Ar²はメチレン基またはフェニレン基、R⁵は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基を表わす。)で示される化合物である請求項4記載の電子写真感光体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、電子写真感光体素子に適用可能な新規ジスチルベン化合物並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子(EL素

子)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であり、耐衝撃性に優れるという特徴を有していることから、現在、無機および有機化合物を用いた種々の素子が提案され、かつ実用化が試みられている。これらのうち、特に、有機EL素子は印加電圧を大幅に低下させることができるので、各種材料、素子の開発が進められている。

【0003】有機EL素子の構成は、陽極/発光層/陰極を基本構成として、発光性能を向上させるために正孔注入層、電子注入層または正孔障壁層等を必要に応じて設けることが知られている。これらのうち、発光層と陰極との間に正孔障壁層を形成する場合に、正孔障壁層

のエネルギーレベルが、発光層のエネルギーレベルと異なるような材料を用いなければならない。例えば、特開平2-195683号公報には、発光層と陰極との間に、発光層の第一酸化電位より0.1V以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層(正孔障壁層)を設ける技術が記載されている。また、特開平2-195683号公報および特開平2-255788号公報には、正孔障壁層として8-ヒドロキシキノリン誘導体を用いることが記載されている。

【0004】しかし、正孔障壁層として8-ヒドロキシキノリン誘導体を用いた場合でも、青系統の発光については、発光効率が0.3(1m・W⁻¹)と低い。一方、特開平2-242669号公報および特開平2-279304号公報に記載されている材料を発光層に用いた場合には、青系統においても高輝度の発光を得ることができる。今後、フラットパネルディスプレイ等のフルカラー化に向けて有効に利用することが期待されている。しかし、これらの材料を用いて陽極・発光層/陰極/または陽極/正孔注入層/発光層/陰極といった構成を有する素子を形成した場合、発光むらや無発光領域を生じることがあるとともに、素子の寿命、微細加工等の実用化への問題は、未だ解決されていない。

【0005】電子写真感光体素子については、感光体を形成する材料がすでにSe、ZnO、CdS等の無機系材料とかわりつづあり、その要因としては、次のような理由が考えられる。つまり、有機系材料は、(1)化合物の多様性より種々の用途に応じた材料が得やすい。

(2)蒸着をしくなく塗布方式で容易に感光体を製作できる。(3)安全上の問題が少ない。(4)環境特性が良い(特に高温高湿時での劣化が少ない)。(5)耐久特性においても問題がない。(6)高耐刷性が得られている。

【0006】また、有機系材料を利用するようになった初期の段階で、特に問題とされていた感度上の問題は、導電性支持体上に、順次電荷発生層および電荷輸送層を積層して構成される感光体を用いることにより、いまや完全に解消しており、特に近年は、小径化でコピー速度の速い感光体や、高コピー速度で耐コピー毎枚の大きな感光体が求められてきている。

【0007】機能分離型の電子写真感光体は、製造上好

ましい材料を広い範囲から選択できるばかりでなく、光感度および耐久性を向上させることが可能な材料の選択の幅が広いという利点をもっている。例えば、具体的な有機系材料としては、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料およびインジゴイド顔料(特開昭54-139540号、同55-88064号、同56-4148号、同56-14240号、同56-119131号、同63-935455号、同63-63046号、特開平1-109352号、USP4952472号、DE-2237680、同2734288号)等、さらにヒドロピロール化合物(USP4632893号)が挙げられる。

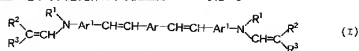
【0008】感光体を構成する電荷輸送性物質としては、トルエン、ジクロロエタンまたは塩化メチレン等に可溶なオキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物およびエナミン化合物(特開平1-236280号公報、特開平1-226859号公報、特公平3-30133号公報、特公昭60-34099号公報、特開平1-261648号公報、特開平2-272571号公報、特開昭58-131954号公報、特開平4-101153号公報および特開平4-149446号公報)が挙げられるが、これらのうちのほとんどが皮膜形成能に乏しいために、通常バインダー樹脂が加えられる。これら樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリサルフォン樹脂が挙げられ、電荷輸送性物質とほぼ同量もしくは10%程度多く使用されており、機械的劣化が少なく、かつ輸送効率の高い(膜厚が厚くしても著しい感度低下現象が起こりにくい。)バインダー樹脂、電荷輸送性物質が強く求められてきている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機EL素子および電子写真感光体素子のそれぞれの課題に対応する有機材料を合成・評価した結果、新規の構造を有するジスチルベン化合物が有効であることを見出した。すなわち、本発明によれば、基体上に少なくとも二層の発光層、接着層および陰極がこの順に積層されてなり、前記発光層が式(1)

【0010】

【化5】



【0011】(式中、Arはメチレンまたは置換されていてもよい炭素数6~20のアリレン基、Ar¹は置換されていてもよい炭素数6~20のアリレン基、R¹は置換されていてもよい低級アルキル基、5員環もしくは6員環を形成する複素環基、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよい炭素数6~

14のアリール基、R²およびR³は水素原子、低級アルキル基または置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基を表す。)で示されるジスチルベン化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0012】また、別の観点から本発明によれば、導電

性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とをこの順で積層してなる感光層を有し、前記電荷輸送層が上記式(Ⅰ)で示されるジスチルベン化合物を含有する電子写真感光体が提供される。本発明の有機EL素子における基体としては、特に限定されるものではなく、例えば、ガラス、セラミックス、硬質プラスチック等の種々の材質のものを使用することができ、好ましくは透明な基板が挙げられる。

【0013】また、陽極を形成する電極材料としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を用いることが好ましい。このような電極材料の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO₂またはZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。これら電極材料の膜厚は、特に限定されるものではないが、10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で適宜選択することが好ましい。陽極を形成する場合には、上記電極材料を蒸着、スパッタリング等の公知の方法により作製することができる。陽極としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下となるように設定することが好ましい。また、この電極より発光を取り出す場合には、透過率が10%より大きくなるような材料を用いて作製することが好ましい。

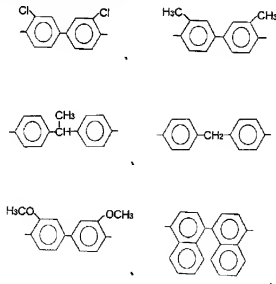
【0014】本発明の有機EL素子における発光層としては、上記式(Ⅰ)の化合物を含有して形成され、通常の発光層と同様、注入機能(電圧印加時に、陽極または正孔注入層より正孔を注入可能であり、かつ陰極または電子注入層より電子を注入可能である。)、輸送機能(正孔および電子を電界の力により移動させることが

可能である。)、発光機能(正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させることが可能である。)を有するとともに、上記の機能を発光につなげる発光機能等を有するものである。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさには違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。発光層の膜厚は、特に限定されるものではないが、好ましくは1nm~10μm、特に好ましくは、5nm~5μmである。発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法またはLB法等の公知の方法により形成でき、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、物質の気相状態から沈着されて形成した薄膜や、溶液状態または液相状態から固体化された膜を意味し、LB法により形成されたいわゆる分子累積膜とは、凝集構造、高次構造の相異や、それに起因する機能的な相異により区分することができる。また、この発光層は、特開昭59-194393号公報等に開示されているように、樹脂等の結着剤を、上記式(Ⅰ)の化合物とともに溶剤に溶かした液を、スピンコート法等により薄膜化して形成することができる。

【0015】式(Ⅰ)のArにおける「置換されていてもよい炭素数6~20のアリーレン基」とは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、1,4-ナフチレン基、ターフェニレン基または

【0016】

【化6】



【0017】が挙げられる。Ar¹における「置換されていてもよい炭素数6~20のアリーレン基」とは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、1,4-ナフチレン基、ターフェニレン基またはこれらの基に1つまたは2つのメチル基、エチル基等

の低級アルキル基が置換されているものが挙げられる。なかでも、材料の入手および合成上の観点からはArおよびAr¹はいずれもp-フェニレン基であることが好ましい。

【0018】R¹における「置換されていてもよい低級

アルキル基」としては、例えば、ハロゲン原子等で置換されていてもよい直鎖または分枝の炭素数1～5のアルキル基を意味し、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、クロルメチル基、クロルエチル基等が挙げられる。「5員環または6員環の複素環基」とは、フリル基、ピリジル基、インドリル基、インダゾリル基、ピラゾリジル基、ピラジニル基、キノリル基、ピラゾリル基等が挙げられる。「置換されていてもよいアラルキル基」とは、ベンジル基、p-メチルベンジル基、p-クロルベンジル基、ベンズヒドリル基、2-ナフトレンメチレン基、9-アントラセンメチレン基等が挙げられる。「置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基」としては、フェニル基、4-ビフェニル基、ナフチル基、2-アントリル基、p-メチレンフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メチルフェニル基、1, 2-メチレンジオキシフェニル基、1-ナフチル

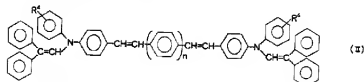
基、2-ナフチル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基またはメトキシ基、メチル基若しくはエチル基等の電子供与性で置換されたフェニル基が好ましい。

【0019】R² および R³ における「低級アルキル基」としては、炭素数1～5の直鎖または分枝のアルキル基を意味し、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。「置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基」としては、R¹ におけるものと同様のものを使用することができる。なかでも、R² および R³ のいずれもがp-メトキシフェニル基もしくはR² がメチル基かつR³ がフェニル基であることが好ましい。

【0020】本発明における式(I)の化合物のうち、好ましくは下記式(II)の化合物が挙げられる。

【0021】

【化7】



【0022】(式中、R⁴ は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、nは1または2の整数である。)

上記式(II)において、R⁴ の「低級アルキル基」としては、上記R² と同様の低級アルキル基、「低級アルコキシ基」としては、炭素数1～5のアルコキシ基を意味し、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基が挙げられ、なかでも、メトキシ基お

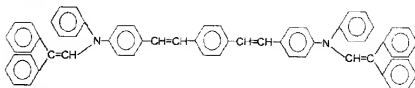
よびエトキシ基が好ましい。

【0023】具体的には、下記で示されるジスチラルベン化合物が好ましく、特に、式(II)の化合物である例示化合物1、6、9、12、17、18、32がより好ましい。

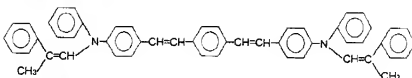
【0024】

【化8】

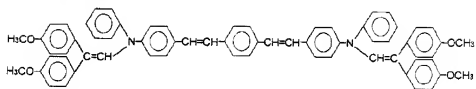
例示化合物1



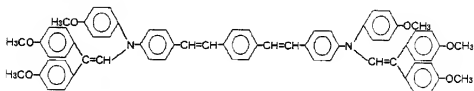
例示化合物2



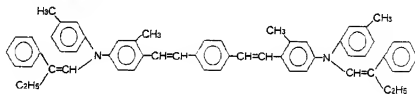
例示化合物3



例示化合物4



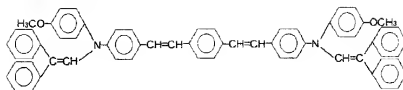
例示化合物5



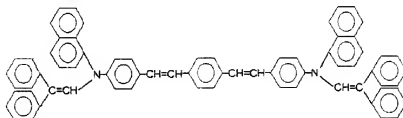
【0025】

【化9】

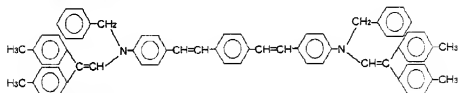
例示化合物6



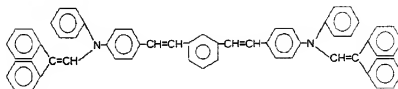
例示化合物7



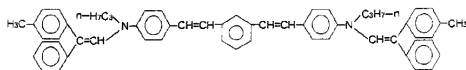
例示化合物8



例示化合物9



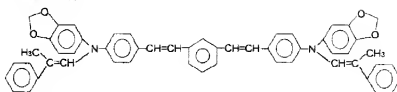
例示化合物10



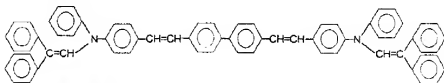
【0026】

【化10】

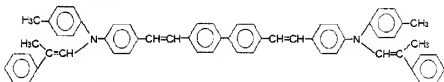
例示化合物11



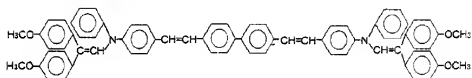
例示化合物12



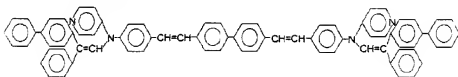
例示化合物13



例示化合物14



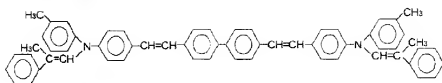
例示化合物15



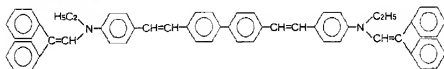
【0027】

【化11】

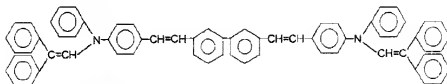
例示化合物16



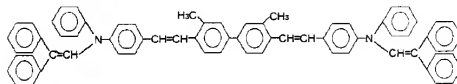
例示化合物17



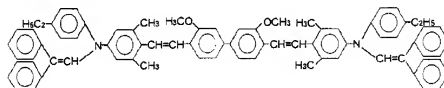
例示化合物18



例示化合物19



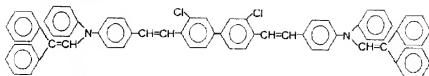
例示化合物20



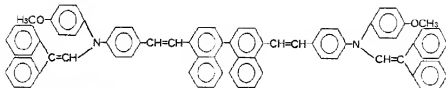
【0028】

【化12】

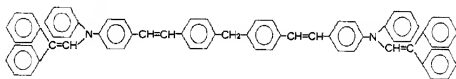
例示化合物21



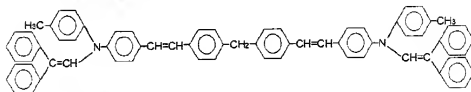
例示化合物22



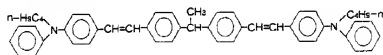
例示化合物23



例示化合物24



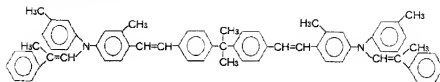
例示化合物25



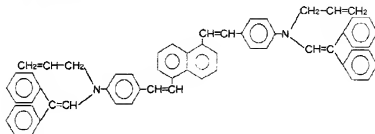
【0029】

【化13】

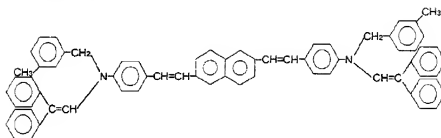
例示化合物26



例示化合物27



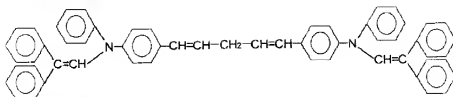
例示化合物28



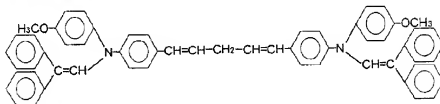
【 0030 】

【 化14 】

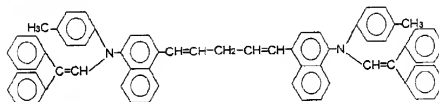
例示化合物29



例示化合物30



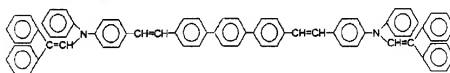
例示化合物31



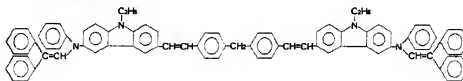
【0031】

【化15】

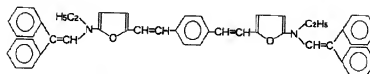
例示化合物32



例示化合物33



例示化合物34



【0032】本発明における有機EL素子の接着層は、発光層および陰極に対し付着性の高い材料を用いて形成することが好ましい。接着層の材料としては、8-ヒド

ロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン等のオキシンのキレートを含む金属

キレートオキシノイド化合物である。この際の接着層の膜厚は、発光色を青系統に維持するために上記発光層の厚さより薄いことが必要であり、好ましくは1〜50nm、特に好ましくは5〜30nmである。この接着層は、例えば、スピンコート法、キャスト法、蒸着法等の公知の方法により形成することができるが、なかでも、発光層および正孔注入層と同様、蒸着法が好ましい。

【0033】さらに、本発明における有機EL素子の陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物等の電極材料を用いて形成することが好ましい。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/(Al₂O₃)、インジウム等が挙げられる。これら電極材料の膜厚は、特に限定されるものではないが、10nm〜1μm、好ましくは50〜200nmの範囲で適宜選択することが好ましい。陰極を形成する場合には、上記電極材料を蒸着、スパッタリング等の公知の方法により作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下となるように設定することが好ましい。なお、このEL素子においては、発光を透過させることができるように、陰極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが好ましい。

【0034】本発明の有機EL素子においては、必ずしも必要ではないが、発光性能の向上のため、陰極と発光層との間に正孔注入層を設けることが好ましい。この正孔注入層を形成する材料としては、より低い電界で正孔を発光層に精送する材料が好ましく、正孔の移動度が10⁻¹〜10⁻⁵ボルト/cmの電場で少なくとも10⁻⁵cm²/ボルト・秒であることが好ましい。

【0035】正孔注入層を形成する材料としては、例えば、従来から光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。具体的には、前者の例として、シラザン誘導体(米国特許第4950950号明細書)、ポリシラザン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-28226号公報)、また特願平1-211399号明細書で示された導電性高分子オリゴマー、チラフェンオリゴマー等が挙げられ、後者の例としては、トリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667

号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリ誘導体およびピラゾリ誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西德特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,536,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等に記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-146422号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)等を挙げることができる。

【0036】正孔注入層は、上記化合物の1種以上による複数の積層層として、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により成膜することにより形成することができる。この際、正孔注入層としての膜厚は、特に限定されるものではないが、5nm〜5μmが好ましい。

【0037】次に、本発明における電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体における導電性支持体としては、この上に電荷発生層と電荷輸送層とからなる感光層を形成し、感光層に電場をかけ、感光層の光吸収によって精製されたキャリア(電子または正孔)

を移動させるためのものであって、ドラム、板状体、シート等の形状の導電体を用いることができる。導電体には使用される材料は、例えば銅、アルミニウム等の金属、炭素、導電性加工を施した紙またはプラスチック等が挙げられる。

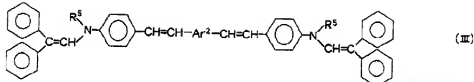
【0038】本発明の電子写真感光体における導電性支持体の上には、電荷発生層と電荷輸送層とからなる感光層を形成されている。電荷発生層としては、クロロダイアンブルー等のビスアゾ系化合物、ジプロムアンサンシロン等の多環キノ系化合物、ペリレン系化合物、キナクリドン系化合物、フクロシアニン系化合物、アズレニウム塩系化合物等の材料を1種または2種以上併用して形成することができる。これらの材料を用いて電荷発生層を形成する方法としては、真空蒸着で、直接化合物による膜を形成する方法、熱可塑性の高分子バインダーを用いて上記電荷発生層材料を分散し、塗布して成膜する方法等がある。この際の電荷発生層の膜厚は、0.1～1.0 μm 程度が好ましい。

【0039】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層としては、上記式(Ⅰ)のジスチルベン化合物を用い

ることが好ましい。つまり、一般に電荷輸送層に用いられる物質は、分子量が約200～800の低分子量化合物のうち、特に分子量が比較的大きく、かつ共有二重結合を有する芳香族アミン化合物が安定性、感光体の感度、オゾン等の酸化性ガスで酸化されにくく、一定の機械的強度を有する等の性能の点で優れていることが知られているからである。上記式(Ⅰ)のジスチルベン化合物は、単独では皮膜形成に乏しいため、熱可塑性の高分子バインダーをほぼ同量加えて、電荷輸送層を形成することが好ましい。この際の熱可塑性の高分子バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂等のエステル系樹脂を使用することができる。電荷輸送層の厚さは、特に限定されるものではなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、好ましくは、5 μm ～30 μm である。この電荷輸送層に用いられる式(Ⅰ)のジスチルベン化合物のうち、式(Ⅱ)

【0040】

【化16】



【0041】(式中、 Ar^2 はメチレン基またはフェニル基、 R^5 は置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基を表わす。)で示される化合物が好ましい。式(III)の R^5 における「置換されていてもよい低級アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基または置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基」は、上記式(Ⅰ)の R^1 で定義されているものと同等のものが挙げられる。

【0042】また、式(Ⅰ)のジスチルベン化合物を電子写真感光体素子に用いる場合には、通常、これらジスチルベン化合物を有機溶剤に溶解して用いる場合が多いため、溶解性の悪い、比較的高融点のジスチルベン化合物は好ましくない。この際の有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルス

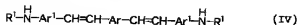
ルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。溶解性の良好な化合物としては、式(Ⅰ)の化合物において、 Ar^2 がメチレン基、 m -フェニレン基、3,5-ジメチル- p -フェニレン基等であり、 R^1 は低級アルキル基、電子供与基で置換されたフェニル基、 R^2 および R^3 はいずれもフェニル基もしくは R^2 および R^3 のいずれか1つがメチル基、他方がフェニル基の化合物が挙げられる。

【0043】具体的に、式(Ⅰ)のジスチルベン化合物として示した下記の化合物のうち、特に、式(III)の化合物である例示化合物1、7、9、12、29および30が好ましい。本発明に利用される新規ジスチルベン化合物は、下記合成経路により容易に合成することができる。

【0044】つまり、式(IV)

【0045】

【化17】



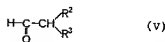
(IV)

【0046】(式中、記号は式(Ⅰ)と同義である。)

で示される化合物を、式(V)

【0047】

【化18】



(V)

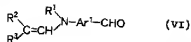
【0048】(式中、記号は式(Ⅰ)と同義である。)で示される化合物と1:2から1:2.5のモル比でべ

ンゼン、モノクロルベンゼン、酢酸エチル、トルエンまたはエタノール等の溶剤中において反応させ、さらにp-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、塩酸または酢酸等を少量加え、加熱・生成した水を系外に除くことにより容易に合成することができる。

【0049】また、別の合成経路によっても新規ジチルベン化合物を合成することができる。すなわち式(VI)

【0050】

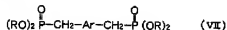
【化19】



【0051】(式中、記号は式(I)と同義である。)で示される化合物を、式(VII)

【0052】

【化20】



【0053】(式中、Rは上記と同義、他の記号は式(1)と同義である。)で示される化合物と2:1から2:5:1のモル比で、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、エタノール等の溶剤中で反応させ、さらに、ナトリウムエトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等を式(VII)の化合物とほぼ等モル加え、室温もしくは70~100℃の昇温下で反応させることにより容易に合成することができる。

【0054】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。

合成例1(例示化合物1の合成)

1-a) 1, 1-ジフェニル-2-(ジフェニルアミノ)エチレンの合成
ジフェニルアミン3.2g及びジフェニルアセトアルデヒド3.6g、0gをベンゼン約400mlに溶解する。これに20mgのp-トルエンスルホン酸を加え、加熱し、反応により生ずる水を系外に除く。ベンゼン等を除去した後、新品した白色粉末を酢酸エチルより再結晶化し、白色結晶5.6gを得る。融点は149.0~150.0℃であった。

1-b) 1, 1-ジフェニル-2-(ジフェニルアミノ)エチレンのモノアルデヒド体の合成

1-a) で合成したエナミン化合物10gをジクロロエタン20mlに溶解し、これをオキシ塩化リン8.9g(5.4ml)とジメチルホルムアミド5.6gにより調合したビルスマイヤー試薬中に徐々に氷冷下加えた後、氷冷下、室温下、加熱下(内温80~85℃)と徐々に反応温度を上げて反応を行なう。本反応液を5N-NaOH水溶液に加入し、反応液を弱アルカリ性にした後、ジクロロエタン中に溶解した目的物を取り出し、黄白色の粉

末状結晶9.1gを得る。融点は145.0~145.5℃であった。

【0055】また、本化合物のIRを測定(KBr錠剤法)した結果、1730cm⁻¹付近にアルデヒド基の吸収が認められた。

1-c) p-フェニルニル基含有リン化合物の合成
α, α'-ジクロル-p-キシレン4.5gと亜リ酸トリエチル1.1gを窒素気流下、オイルバス中(温度130℃)で6時間加熱撹拌を行なった。次に過剰の亜リ酸トリエチル及び副生成した塩化エチルを減圧留去した。これをエーテル中で放置すると白色粉末7.2gを得る。融点は68.5~70.0gであった。

1-d) 例示化合物1の合成

1-c) で得たWittig化合物1.3gと1-b) で得たアルデヒド化合物5.0gとジメチルホルムアミド50mlに溶解し、これに室温下、tert-ブトキシボタシウム1.5gを徐々にスバチラより加え、2時間撹拌を行なった。新出した強い蛍光を有する黄色粉末を取り出し、次いで熱アセトンで十分洗浄を行ない、2.3gのN, N'-ジエナミン基含有ジチルベン化合物を得る。融点は248.5~250.5℃であった。

【0056】本化合物のIRを測定(KBr錠剤法)した結果、1520cm⁻¹、1620cm⁻¹にメチリデンに基づく吸収が認められた。

合成例2(例示化合物6の合成)

2-a) 1-フェニル-1-(4'-メトキシフェニル)-2-(ジフェニルアミノ)エチレンの合成
フェニル(4'-メトキシフェニル)アミン2.0g及びジフェニルアセトアルデヒド2.1gをベンゼン300mlに溶解させる。これに15mgのp-トルエンスルホン酸を加えて加熱し、反応により生ずる水を系外に除く。ベンゼン等を除去後メタノール100ml中で加熱還流を行なうと白色粉末が析出する。この粉末を酢酸エチル:メタノールより再結晶化を行ない、白色の結晶2.3.4gを得る。融点は118~120℃であった。

2-b) 1-フェニル(4'-メトキシフェニル)-2-(ジフェニルアミノ)エチレンのモノアルデヒド体の合成

2-a) で合成したエナミン化合物1.2gをジクロロエタン20mlに溶解し、これをオキシ塩化リン8.9g(5.4ml)とジメチルホルムアミド6.5gにより調合したビルスマイヤー試薬中に徐々に氷冷下加えた後、氷冷下、次いで室温下、加熱下(内温80~85℃)と徐々に反応温度を上げて行き、反応を行なった。最後に反応液を5N-NaOH水溶液に加え、水層を弱アルカリ性にした後、ジクロロエタン中に溶解した目的物を取り出し、酢酸エチルより再結晶を行ない、白色の粉末状結晶9.4gを得る。融点は112.5℃~114.0℃であった。

2-c) 例示化合物6の合成

1-c)で合成したp-フェニレン基含有リン化合物2、1gと2-b)で合成したモノアルデヒド体9、0gをジメチルホルムアミド100mlに溶解し、これに室温下、tert-ブトキシボタシウム2.5gを徐々にスプチュラより加え、2時間撹拌を行なった。析出した強い蛍光を有する黄色粉末を取り出し、次いでアセトンで十分洗浄を行ない、4.1gのN,N'-ジエナミン基含有ジステルベン化合物を得る。融点は234.5~236.5℃であった。

【0057】本化合物のIR測定でも、例示化合物1と同様に1520cm⁻¹及び1620cm⁻¹付近にメチリデン基に基づく吸収が認められた。

合成例3 (例示化合物3の合成)

3-a) 1,1-ジフェニル-2-ジ(p-メトキシフェニル)アミノエチレンの合成

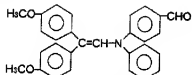
ジフェニルアミン3.2g及びジ(p-メトキシフェニル)アセトアルデヒド4.2gをベンゼン約500mlに溶解する。これに20mgのp-トルエンホルム酸20mgを加え、ディーンスターク管により反応の結果生ずる水を系外に除く。ベンゼン等を除去した後、析出した白色粉末をメタノールで洗浄し、酢酸エチルより再結晶化して白色結晶3.89gを得る。

3-b) 1,1-ジフェニル-2-ジ(p-メトキシフェニル)アミノエチレンのモノアルデヒド体の合成

1-b)と同様の合成方法により、下記式に示す黄白色の結晶を得る。融点は125.5~127.0℃であった。

【0058】

【化21】



【0059】3-c) 例示化合物3の合成

1-d)と同様の合成方法により、強い蛍光を有する黄白色結晶を得る。ジメチルホルムアミドによる熱洗浄によって、目的物を精製した。融点は254.5~257.0℃であった。本化合物のIR測定でも例示化合物1と同様に1525cm⁻¹及び1630cm⁻¹付近にメチリデン基に基づく吸収が認められた。

合成例4 (例示化合物12の合成)

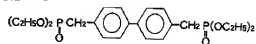
4-a) ビフェニレン基含有リン化合物の合成

4、4'-ビス(クロルメチル)ビフェニル7.0gと亜リン酸トリエチル1gとを、N₂気流下、オイルバス中、5時間加熱還流を行った。

【0060】過剰の亜リン酸トリエチル、副生成物の塩化エチル等を減圧留去した後、析出した下記式の白色結晶8.4gを得た。融点は98~100.5℃であった。

【0061】

【化22】



【0062】なお、この化合物は、バイルシュタインテストにおいて負を示し、ハロゲンが含まれていないことが判った。

4-b) 例示化合物12の合成

4-a)で得たWittig化合物4.2gと1-b)で得たモノアルデヒド体7.5gをジメチルホルムアミド50mlに溶解し、これにボタシウムtert-ブトキシド2.4gを徐々に加え、室温下4時間撹拌した。析出した強い蛍光を有する橙色粉末を取り出し、十分水洗後、熱アセトンで十分洗浄を行ない橙色粉末6.5gを得た。融点は287.5~289.5℃であった。

合成例5 (例示化合物14の合成)

4-a)で得たWittig化合物4.2gと3-b)で得たモノアルデヒド体8.3gをジメチルホルムアミド50mlに溶解し、これにボタシウムtert-ブトキシド2.4gを徐々に加え、室温下4時間撹拌した。析出した強い蛍光を有する橙色粉末を取り出し、十分水洗後、熱アセトンで洗浄を行ない強い橙色の蛍光体6.7gを得た。融点は293.5~295.5℃であった。

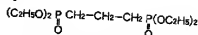
合成例6 (例示化合物29の合成)

6-a) メチレン基含有リン化合物の合成

1,3-ジプロモプロパン10gと亜リン酸トリエチル20gを、N₂気流下、オイルバス中で5時間加熱還流した。過剰の亜リン酸トリエチル等を減圧留去し、更に減圧精製することにより下記式の油状の無色透明物質7gを得た。

【0063】

【化23】



【0064】6-b) 例示化合物29の合成

6-a)で得たWittig化合物2.8gと1-b)で得たモノアルデヒド体8.0gをジメチルホルムアミド20mlに溶解し、これにナトリウムエチラートのメタノール溶液を徐々に加え、室温下4時間撹拌を行なった。後一夜放置後、反応液中に水100mlを加え、析出したアメ状体物を酢酸エチル50mlより抽出し、十分脱水した。その後、酢酸エチルを留去して残留物をメタノール50ml中で加熱還流すると、徐々に黄白色粉末が生成する。生成した粉末を取り出し、ベンゼン:n-ヘキサンによりカラム分離することにより未反応のモノアルデヒド体と分離を行なう。

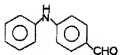
【0065】メタノールで熱洗浄、3.6gの蛍光性を有する黄色味の強い粉末を得た。融点は145.5~147.0℃であった。

合成例7 (例示化合物1の別法による合成)

7-a) ジフェニルアミンのモノアルデヒド体の合成
N-アリルジフェニルアミンのアルデヒド40gを酢酸エチル400mlに溶解し、これに1N塩酸水溶液100mlを加え、室温下激しく2時間攪拌する。加水分解に伴い酢酸エチル層は黄色溶液から緑色溶液に変化する。次いで、酢酸エチル層を無水硫酸ソーダより脱水した後、酢酸エチルを留去して残留物をエーテルより再結晶し、下記式の緑白色の粉末26gを得る。融点は52.0〜54.5℃であった。

【0066】

【化24】



【0067】 7-b) 例示化合物1の合成

7-a) のモノアルデヒド体4.0gを2-c) で合成した含有リン化合物2.1gを2-c) と同様にしてジスチルベン化合物4.2gを得る。このジスチルベン化合物に2.2倍モルのジフェニルアセトアルデヒドを加え、ジクロロベンゼン中少量の無水酢酸を加えて、加熱脱水することにより例示化合物1を得る。

【0068】 合成例1の化合物と合成例7の化合物を少量づつ混ぜ合わせて毛細管につめ、融点の低下現象を観察したが、まったく低下現象は認められなかった。また、IR測定を行なったが、スペクトルはまったく同一であった。

実施例1〜5 有機エレクトロルミネッセンス素子

図1に示したように、厚さ1.1mmのガラス基板11上にITO12を0.1μmの厚さで蒸着したものを、透明支持基板として用いた。この透明支持基板をイソプロピルアルコール中、次いで純水中で超音波洗浄し、最後のUVオゾン洗浄を行なった。

【0069】 このガラス基板11を蒸着装置 (日本真空技術 (株) 製) のホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ボートにN、N'-ビス (3-メチルフェニル) -N,N'-ジフェニル [1,1'-ビフェニル] (TPD) (イオン化エネルギー: 5.85eV) を200

mgを入れ、さらに別のモリブデン製ボートに、表1に示した例示化合物1、3、6、12及び22を200mg入れ、次いで、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、TPD入りの前記ボートを215〜220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度 $1 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ でITO12上に蒸着して、膜厚0.06μmの正孔注入層13を形成した。

【0070】 続いて、得られたガラス基板11を真空槽より取り出すことなく、正孔注入層13の上に、表1に示した例示化合物1、3、6、12及び22が入ったボートから、0.04μmの膜厚を有する発光層14を積層蒸着によって形成した。蒸着条件は、ボート温度が330℃、蒸着速度は $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ 、基板温度は室温であった。

【0071】 次いで、得られたガラス基板11を真空槽より取り出し、発光層14の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次にモリブデン製ボートにトリス (8-キノリン) アルミニウム (Alq3) を200mg入れて真空槽に設置した。また、別のモリブデン製のボートにマグネシウムリボン1gを入れ、さらに別のタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れた。その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq3の入ったボートを230℃まで加熱し、Alq3を $0.01 \sim 0.03 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で発光層14上に0.02μm蒸着するとともに、同時に銀を 0.1 nm/s の蒸着速度で抵抗加熱法により、さらに別のモリブデン製ボートからマグネシウムを 1.4 nm/s の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に1.5μm積層蒸着し、陰極15を形成した。

【0072】 このようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極12と陰極15との間に15Vの電圧を印加した時の最大発光輝度および最大発光輝度の半減時間を測定した。その結果を表1に示した。なお、表1のデータは、資料に真空中に置いて測定したものである。

【0073】

【表1】

実施例	発光体材料	最大発光輝度 (cd/m ²)	半減時間 (分)
1	例示化合物 1	4400	120
2	3	6000	90
3	6	5000	280
4	12	7800	110
5	22	9600	160

【0074】 実施例6〜10 電子写真感光体素子
導電性支持体23として、75μmの膜厚のポリエステルフィルム21上に、膜厚10μmのアルミニウム膜2

2を蒸着した。また、オキシチタニウムフタロシアニン5gをジメチルエタノール100gに加え、サンダグラインド処理した後、ポリビニルピチラール樹脂 (電気化学

工業（株）製、商品名：電化ブチラル#6000C）3gをジメトキシエタン50gに溶解した溶液に加え、分散液を得た。この液を上記導電性支持体23上に、乾燥後の膜厚が0.4 μ mになるように塗布し、電荷発生層24を形成した。

【0075】電荷輸送性物質として表2の例示化合物1、2、9、24および29を各10g、ポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学、Z-400）10gおよびビタミンE0.2gをジオキサン100mlに溶解した溶液を調製し、この溶液を、電荷発生層24上に、乾燥後の膜厚が23 μ mとなるように塗布し、電荷輸送層25を形成してサンプルを作成した。

【0076】このようにして作成されたサンプルの電子

写真特性を静電複写紙試験装置（川口電気製、SP-428）を用いて評価した。その結果を表2に示す。表2の帯電率は、コロナ電流が22 μ Aになるように電圧を印加することにより負帯電した場合の電位であり、感度は1.0ルクスの白色光を照射した際の表面電圧が-500Vから-250Vに半減するに要した除電露光量であり、残留電位は露光から10秒後の電位である。また、1万回後の電子写真特性は、同装置を用いて1万回の空エージング試験を行った場合の帯電率および残留電位である（露光量：20ルクス×1秒）。

【0077】

【表2】

実施例	電荷輸送性化合物	初期特性			1万回後の特性	
		帯電率(V)	感度EI/2(luxsec)	残留電位(V)	帯電率(V)	残留電位(V)
6	例示化合物 1	-710	0.12	0	-685	-3
7	" 2	-705	0.11	0	-685	-5
8	" 3	-680	0.15	0	-640	-3
9	" 4	-715	0.10	0	-605	-14
10	" 5	-640	0.10	0	-625	-5

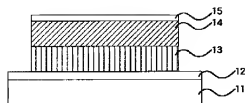
【0078】

【発明の効果】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層および電子写真感光体素子の電荷輸送層に、特定の新規な構造を有するジスチルベン化合物を用いた場合には、優れた性能を示す。つまり、有機エレクトロルミネッセンス素子として用いた場合には、高輝度、高効率等の高機能性と熱的安定性および高非毒性による長寿命の発光体を提供することができる。

【0079】また、電子写真感光体素子として用いた場合には、優れたホール輸送効率（ $\sim 10^{-4}$ cm²/V）を有し、光劣化、熱劣化および機械的劣化の少ない高感度、高耐刷用感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の



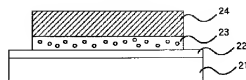
【図1】

実施例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 11 ガラス基板
- 12 ITO（陽極）
- 13 正孔注入層
- 14 発光層
- 15 金属電極層
- 21 ポリエステルフィルム
- 22 アルミニウム膜
- 23 電荷発生層
- 24 電荷輸送層



【図2】